

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-065406

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

(21)Application number : 03-228107

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1991

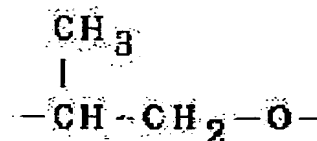
(72)Inventor : IWAKIRI HIROSHI  
FUJITA MASAYUKI  
HASEGAWA TAKASHI

## (54) CURABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxypropylene polymer composition having improved tear strength of cured material.

CONSTITUTION: Two or more mutually different oxypropylene polymers comprising a main chain of polymer composed of a repeating unit substantially shown by the formula, having one or more silicon atom-containing groups whose silicone atoms are bonded to hydroxyl groups or hydrolyzable groups and  $\leq 1.6$  weight-average molecular weight Mw/Mn and  $\geq 1,000$ , preferably  $\geq 3,000$  Mn are blended.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2995310

[Date of registration]

29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

07.05.2003

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65406

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 71/02

識別記号

L Q E

庁内整理番号

9167-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-228107

(22)出願日 平成3年(1991)9月9日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 岩切 浩

高砂市高砂町沖浜町4番2棟12号

(72)発明者 藤田 雅幸

高砂市高砂町沖浜町2番63号

(72)発明者 長谷川 敬

加古川市西神吉町大国642-2

(74)代理人 弁理士 葛田 璋子 (外2名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】 反応性ケイ素基を少なくとも1個有し、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシプロピレン重合体を含む硬化性組成物であって、 $M_n$ が異なる2種以上の前記オキシプロピレン重合体を含有する硬化性組成物。

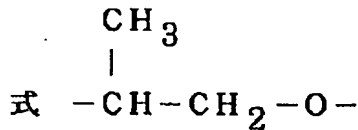
【効果】 上記組成物の硬化物における引裂き強度が、各単独重合体の硬化物の引裂き強度から推定される値よりも高くなった。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合主鎖が本質的に、

【化1】



で示される繰り返し単位からなり、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有し、 $M_w/M_n$ が1.6以下であるオキシプロピレン重合体を含有する硬化性組成物であつて、

$M_n$ が異なる2種以上の前記オキシプロピレン重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】  $M_n$ が1,000以上異なる2種以上のオキシプロピレン重合体を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であつて、シロキサン結合を形成し得る基、以下同様）を有するオキシプロピレン重合体を含有する新規な硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は液状の重合体となり得るもので、湿分などにより室温で硬化してゴム状弾性硬化物を生じる。このため、建築物の弾性シーラント接着剤などに用いられている。

【0003】 これらは、配合時、及び使用時に適度な粘度を有することが望ましく、さらに、硬化物の力学特性、特に柔軟性に富むゴム弾性を発現させるためには、一定の分子量を有することが望ましい。

【0004】 分子内に反応性ケイ素基を有する有機重合体の製造方法について多くの提案がなされており、例えば、鐘淵化学工業（株）から製造、販売されている、主鎖がオキシプロピレン重合体で末端にメトキシシリル基が結合した有機重合体（商品名；MSポリマー）がある。

【0005】 しかしながら、従来、分子量分布の狭い（GPCによる $M_w/M_n$ が小さい）高分子量のオキシプロピレン重合体の製造が困難であつたため、反応性ケイ素基を含有するオキシプロピレン重合体においても、分子量分布の広い（GPCによる $M_w/M_n$ が大きい）重合体しか用いられていなかった。

【0006】 最近、分子量分布の狭いオキシプロピレン重合体を得られることが報告されている。分子量分布の狭いオキシプロピレン重合体を主鎖として用い、末端に

2

反応性ケイ素基を導入した重合体は硬化前において粘度が低い。

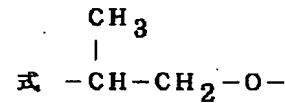
【0007】 本発明者らは、 $M_n$ が異なる2種以上の前記オキシプロピレン重合体を含有してなる硬化性組成物の硬化後における引裂き強度が、それぞれ単独の重合体の硬化物の引裂き強度から推定される値より大きく向上することを見出し、本発明に至つた。

【0008】

【課題を解決するための手段と作用】 本発明の硬化性組成物は、重合主鎖が本質的に、

【0009】

【化2】



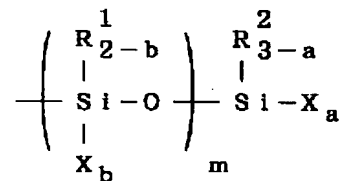
【0010】 で示される繰り返し単位からなり、反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であつて、 $M_w/M_n$ （重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比、以下同様）が1.6以下であるオキシプロピレン重合体を含有する硬化性組成物であつて、 $M_n$ が異なる2種以上の前記オキシプロピレン重合体を含有するものである。

【0011】  $M_n$ が1,000以上異なる2種以上のオキシプロピレン重合体を含有することが好適である。

【0012】 本発明でいう反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式【化3】で表わされる基が挙げられる。

【0013】

【化3】

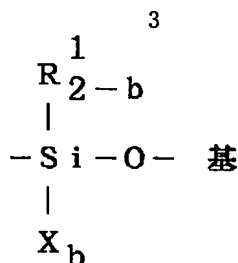


【0014】 【式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または  $(R^1)$ 。  $\text{Si}-\text{O}-$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$  または  $R^2$  が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なつていてもよい。ここで  $R^1$  は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の  $R^1$  は同一であってもよく、異なつていてもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なつていてもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1または2をそれぞれ示す。また、m個の

【0015】

【化4】

50



【0016】におけるbは異なってもよい。mは0～19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。]

上記Xで示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

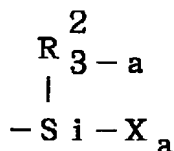
【0017】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0018】反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個であってもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度であってもよい。

【0019】なお、下記一般式【化5】で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。

【0020】

【化5】



【0021】(式中、 $R^2$ 、X、aは前記と同じ。) また、上記一般式【化3】における $R^1$ および $R^2$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 $R^1$ がメチル基やフェニル基などである( $R^1$ )、 $-SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^1$ としてはメチル基が特に好ましい。

【0022】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存

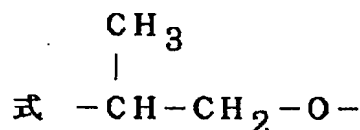
在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム状弾性挙動を発現しにくくなる。

【0023】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0024】本発明の重合体における重合主鎖を構成するオキシプロピレン重合体は、

【0025】

【化6】



【0026】で示される繰り返し単位を含有するものである。このオキシプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、【化6】に表される単量体単位が重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0027】本発明における反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は、官能基を有するオキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

【0028】高分子量で分子量分布が狭く、官能基を有するオキシプロピレン重合体は、オキシプロピレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることはきわめて困難であるが、特殊な重合法である特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに記載された方法により得ることができる。

【0029】反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0030】(1)末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0031】(2)末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反

応性を示す官能基（以下、Y'官能基という）及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0032】このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなど

のようなイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0033】以上の方法のなかで、（1）の方法、または（2）のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法、が好ましい。

【0034】本発明で使用する反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体のMnとしては、3，000～50，000であることが好ましく、5，000～30，000であることがさらに好ましい。

【0035】また、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体のMw/Mnは1.6以下であり、分子量分布が狭い（単分散性が大きい）。Mw/Mnの値は好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭い重合体は、硬化前において粘度が低く取扱いが容易である。

【0036】なお、分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法での測定が一般的である。

【0037】本発明の硬化性組成物を得るには、反応性ケイ素基導入後であってMnが異なる2種以上のオキシプロピレン重合体を混合する方法や、末端に官能基を有した2種以上のオキシプロピレン重合体を予め混合しておき、その後、前記官能基の部分に反応性ケイ素基を導入する方法などがあるが、これらによって限定されるものではない。

【0038】本発明で使用する2種以上の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、Mnがそれぞれ異な

るものであるが、前記Mnが1，000以上異なる2種以上のオキシプロピレン重合体を使用することが好ましく、3，000以上異なる2種以上を使用することがさらに好ましい。例えば、本発明の硬化性組成物が三成分系である場合、Mnが12，000のものと、15，000のものと、20，000のものとを含有しているといった具合である。

【0039】本発明の硬化性組成物の硬化物における引裂き強度は、各々の単独重合体の硬化物に比べて大きく向上する。また、本発明では、使用する2種以上の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体の混合比を変化させることにより、一定の範囲内で硬化物のモジュラス、伸び、強度を設定することが可能となる。さらに、組成物の粘度も作業上適した範囲に設定することが容易となる。

【0040】特に、引裂き強度の効果は混合成分の分子量の差が小さい場合に顕著ではなく、差が大きい場合に効果が顕著である。

【0041】本発明の硬化性組成物における各オキシプロピレン重合体の配合割合には特に限定はないが、例えば2種（A成分+B成分）からなる場合にあっては、A成分の重量部：B成分の重量部が、95：5～5：95であることが好ましく、90：10～10：90であることがさらに好ましい。また、3種以上からなる場合には、全重合体中における各成分が10～90重量%の範囲内となるようにすればよい。

【0042】本発明の組成物を硬化させるにあたっては、硬化触媒を使用してもしなくてもよい。硬化触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾ

ール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU) などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩; 過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂; 過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物;  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤; などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0043】これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100重量部(以下、単に「部」という)に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部程度が更に好ましい。反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、反

応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので好ましくない。

【0044】反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、種々の充填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤; 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーンなどの如き充填剤; 石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。

【0045】これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、1~100部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し5~200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。なお、低粘度化により多くの充填剤の使用が可能となるので好適である。

【0046】本発明の硬化性組成物においては、可塑剤

を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。この可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類; アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類; ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類; オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類; リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類; エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類; 2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤; ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類; ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類; ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、1~100部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

【0047】本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用され得る。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

【0048】本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

【0049】本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0050】本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

【0051】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物の硬化物は、優れた引裂き強度を有している。

【0052】

【実施例】本発明をより一層明らかにするために、以下

に実施例を挙げる。

【0053】合成例1

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール ( $M_w/M_n=1.38$ 、粘度89ポイズ) 401g (0.081当量) を仕込み、窒素雰囲気にした。

【0054】137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液19.1g (0.099当量) を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル9.0g (0.118当量) を滴下し、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液5.6g (0.029当量) と塩化アリル2.7g (0.035当量) を用いてアリル化をおこなった。

【0055】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311gの黄色透明なポリマーが得られた (粘度68ポイズ)。

【0056】このポリマー270g (0.065当量) を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気にした。塩化白金酸の触媒溶液 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液) 0.075mlを添加後、30分攪拌した。ジメトキシメチルシラン6.24g (0.059当量) を滴下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると260gの黄色透明なポリマー ( $M_n=1.8 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.5$ ; GPC) が得られた。

【0057】合成例2

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量6,000のポリオキシプロピレントリオール ( $M_w/M_n=1.1$ 、粘度11ポイズ) 381g (0.183当量) を仕込み、窒素雰囲気にした。

【0058】137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液42.5g (0.220当量) を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル28.5g (0.372当量) を滴下し、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液16.9g (0.088当量) と塩化アリル7.9g (0.103当量) を用いてアリル化をおこなった。

【0059】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると313gの黄色透明なポリマーが得られた (粘度10ポイズ)。

【0060】このポリマー270g (0.148当量) を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気にした。塩化白金酸の触媒溶液 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液) 0.075mlを添加後、30分攪拌した。ジメトキシメチルシラン14.06g (0.132当量) を滴

下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると264gの黄色透明なポリマー ( $M_n=7.8 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n=1.1$ ; GPC) が得られた。

【0061】合成例3

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量9,000のポリオキシプロピレングリコール ( $M_w/M_n=1.16$ 、粘度48ポイズ) 330g (0.067当量) を仕込み、窒素雰囲気にした。

【0062】130℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液14.1g (0.073当量) を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル6.7g (0.087当量) を滴下し、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液4.0g (0.021当量) と塩化アリル1.9g (0.025当量) を用いてアリル化をおこなった。

【0063】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると290gの黄色透明なポリマーが得られた (粘度38ポイズ)。

【0064】このポリマー210g (0.040当量) を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気にした。塩化白金酸の触媒溶液 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液) 0.046mlを添加後、30分攪拌した。ジメトキシメチルシラン6.0g (0.057当量) を滴下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると200gの黄色透明なポリマー ( $M_n=12,000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ ; GPC) が得られた。

【0065】実施例1

合成例1で得られたポリマー50部、及び合成例2で得られたポリマー50部の混合物100部に対し、ジオクチルフタレート50部、炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製 CCR) 120部、二酸化チタン (石原産業 (株) 製 ルチル型酸化チタンR-820) 20部、ビニルトリメトキシシラン 2部、アミノシラン化合物 (日本ユニカー (株) 製 A-1120) 3部、チクソ性付与剤 (楠本化成 (株) 製 D-6500) 2部、硬化促進剤 (日東化成 (株) 製 ネオスタンU-220) 2部、及び老化防止剤 2部を加えて混練し、JIS A 5758に規定された1型のH型サンプル、及び厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作成し、前記シート状硬化サンプルから引裂き試験用ダンベル (JIS A型) を作成した。

【0066】実施例2

合成例3で得られたポリマー50部、及び合成例2で得られたポリマー50部の混合物100部に対し、実施例1と同様に、ジオクチルフタレート50部、炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製 CCR) 120部、二酸化チタン (石原産業 (株) 製 ルチル型酸化チタンR-82

0) 20部、ビニルトリメトキシシラン 2部、アミノシラン化合物(日本ユニカー(株)製 A-1120) 3部、チクソ性付与剤(楠本化成(株)製 D-6500) 2部、硬化促進剤(日東化成(株)製 ネオスタン U-220) 2部、及び老化防止剤 2部を加えて混練し、JIS A 5758に規定された1型のH型サンプル、及び厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作成し、前記シート状硬化サンプルから引裂き試験用ダンベル(JIS A型)を作成した。

【0067】比較例1～3

合成例1～3で得られた各ポリマー100部に対し、実施例と同様に、ジオクチルフタレート50部、炭酸カルシウム(白石工業(株)製 CCR) 120部、二酸化チタン(石原産業(株)製 ルチル型酸化チタンR-820) 20部、ビニルトリメトキシシラン 2部、アミノシラン化合物(日本ユニカー(株)製 A-1120) 3部、チクソ性付与剤(楠本化成(株)製 D-6500) 2部、硬化促進剤(日東化成(株)製 ネオス\*

\*タンU-220) 2部、及び老化防止剤 2部を加えて混練し、JIS A 5758に規定された1型のH型サンプル、及び厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作成し、前記シート状硬化サンプルから引裂き試験用ダンベル(JIS A型)を作成した。(合成例1のポリマーが比較例1に相当し、合成例2のポリマーが比較例2に相当し、合成例3のポリマーが比較例3に相当する。)

【0068】実施例1～2、及び比較例1～3の各引裂き試験用ダンベルを用いて、引裂き試験を行ない、引裂き強度を測定した。結果を[表1]に記載する。

【0069】また、実施例1～2、及び比較例1～3の各H型サンプルを用いて、引張り試験を行ない、破断強度(TB)及び破断時伸び(EB)を測定した。結果を[表1]に併記する。

【0070】

【表1】

	引裂き強度 (kg/cm)	T B (kg/cm <sup>2</sup> )	E B (%)
実施例1	9.5	7.2	130
実施例2	11.2	6.9	210
比較例1	9.2	5.7	150
比較例2	5.8	5.0	50
比較例3	10.8	7.2	300

【0071】[表1]から明らかなように、実施例1の硬化物の引裂き強度は、比較例1あるいは比較例2の引裂き強度から推定される値より高くなっている。

【0072】また、実施例2の硬化物の引裂き強度は、比較例2あるいは比較例3の引裂き強度から推定される値より高くなっている。